

\* L6 ANSWER 9 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 117:222718 HCA  
TI Nonlinear optical material  
IN Takeya, Yutaka  
PA Teijin K. K., Japan  
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.  
CODEN: JKXXAF

DT Patent  
LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 04096026	A2	19920327	JP 1990-211637	19900813

AB The title material consists of a solid soln. from  
(R)aQ(CH:CH)bCH:C(CN)COOH (Q = residue of indole or C5-14 arom. compd.; R  
= amino, alkoxy, alkylthio, CN, NO<sub>2</sub>, COOR<sub>1</sub> or OCOR<sub>2</sub> ester, CONR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> or  
N(R<sub>1</sub>)COR<sub>2</sub> amide, hydrocarbon radical, or H, different or same; a = 1 and 2  
with indole and arom. residue for Q, resp.; b = 0, 1, or 2) and R<sub>3</sub>Ar<sub>4</sub> (Ar  
= C<sub>6</sub>-14 arom. radical, R<sub>3</sub> = CN, NO<sub>2</sub>, RCO, RSO<sub>2</sub> (R = C<sub>1</sub>-4 alkyl or  
halogen-substituted alkyl); R<sub>4</sub> = N(R<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (R<sub>5</sub> = H or C<sub>1</sub>-4 hydrocarbon  
radical), C<sub>1</sub>-4alkoxy, or C<sub>1</sub>-4 Alkylthio radical; R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are at para- or  
peri-positions).

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04096026 A**

(43) Date of publication of application: 27 . 03 . 92

(51) Int. Cl. **G02F 1/35**  
**// C09K 9/02**

(21) Application number: 02211637 -

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(22) Date of filing: 13 . 08 . 90

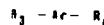
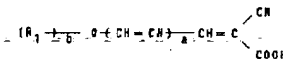
(72) Inventor: **TAKEYA YUTAKA**(54) **NONLINEAR OPTICAL MATERIAL**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the element having a wide application range in a nonlinear optical field by forming the element of the solid soln. of a carboxylic acid compd. and arom. deriv. which are respectively expressed by specific formulas.

**CONSTITUTION:** This solid soln. has characteristic 1:10 to 10:1 molar ratio of the carboxylic acids of the formula I and the arom. deriv. of the formula II having a substituent in symmetry. The molar ratio is preferably 1:5 to 5:1 if the compd. of the formula is the carboxylic acid contg. an indole ring. The formation of the solid soln. is executed by mixing in the form of a melt or solid phase or in a suitable solvent. Such solvents are preferably alcohols, such as ethanol, and cyclic ethers, such as dioxane.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-96026

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
G 02 F 1/35  
// C 09 K 9/02

識別記号  
5 0 4  
Z

庁内整理番号  
7246-2K  
8930-4H

④ 公開 平成4年(1992)3月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑥ 発明の名称 非線形光学材料

⑪ 特 願 平2-211637

⑫ 出 願 平2(1990)8月13日

⑬ 発 明 者 竹 谷 豊 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

⑭ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑮ 代 理 人 弁理士 前田 純博

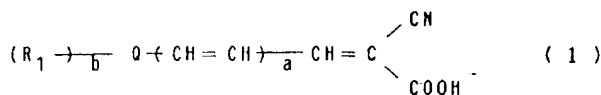
明 細 書

1. 発明の名称

非 線 形 光 学 材 料

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(1)



但し、式中Qはインドール残基又は炭素数5～14の芳香族酸基を表わし、R<sub>1</sub>は同一若しくは異なりR<sub>11</sub>NR<sub>12</sub>で表わされるアミノ基；R<sub>13</sub>-O-で表されるアルコキシ基；R<sub>14</sub>-S-で表されるアルキルチオ基；シアノ基；ニトロ基；-COOR<sub>15</sub>もしくは-OCOR<sub>16</sub>で表されるエステル基；-CONR<sub>17</sub>R<sub>18</sub>もしくは-N(R<sub>19</sub>)COR<sub>20</sub>で表わされるアミド基；R<sub>21</sub>で表わされる炭化水素基；または、水素原子；を表わし；Qがインドール残基を表わすときbは1であり、Qが上記芳香族残基を表わすとき

きbは2であり、aは0、1又は2である。

で表わされるカルボン酸化合物と、下記一般式

(2)



式中、Arは炭素数6～14の芳香族基を表し、-R<sub>3</sub>はシアノ基、ニトロ基、R<sub>31</sub>-CO-で表わされるケトン基、またはR<sub>32</sub>-SO<sub>2</sub>-で表されるスルフォニル基を表し、-R<sub>4</sub>は、R<sub>41</sub>NR<sub>42</sub>で表されるアミノ基、R<sub>43</sub>-O-で表されるアルコキシ基、または、R<sub>44</sub>-S-で表されるアルキルチオ基を表す。なおR<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>は炭素数1～4のアルキル炭化水素、ハロゲン置換アルキル炭化水素、を表す。R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub>は、水素、または、炭素数1～4の炭化水素基を表し、R<sub>43</sub>、R<sub>44</sub>は、炭素数1～4の炭化水素基を表す。R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は相互に、パラ位、または、ペリ位に位置する。

で表される芳香族誘導体との固溶体からなるこ

とを特徴とする非線形光学材料

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、非線形光学材料分野、さらに詳細には、大きな二次の非線形光学物性を有する有機芳香族系材料に関する。

(従来の技術)

非線形光学効果とは、例えば、レーザー光のような強い光電場を、物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高次の効果があらわれることを示す。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を  $1/2$  の波長に変換する第2高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるパラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合、などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には、光データ/情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あ

るいは、光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性がある。一般に、この分野においては、

$\text{LiNbO}_3$  を中心に、無機材料が研究検討されているが、無機材料は、その性能指数が余り大きくない事、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性がおおきい、安定性が低いなどの難点から所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴うことなどの欠点があった。

近年、これらの無機材料に対して、有機材料の検討が盛んに試みられるようになってきた。これは、有機物の応答が主として、 $\pi$ 電子系の分極に準拠するので、非線形光学効果が大きく、かつ、応答速度も大きいことが確かめられ、報告されている。例えば、エイ・シー・エス・シンボジウム・シリーズ233巻 (ACS Symposium Series Vol.233, 1983) に数多くの報告がなされている。本発明で、問題とする二次の非線形光学特性は、3階のテンソルであるので、分子、または、結晶で対称中心が存在すると顕在化しない。この理由

のために、有機物では、分子のレベルでは、大きな分子非線形感受率を有していても、固体化、結晶化の段階では、その大きい非線形感受率を発現させる背景となる分極の効果の故に、より安定な中心対称のある構造が優先的に形成され、このために、光学素子として、二次の非線形光学効果が全く発現されないという大きな問題点があった。

一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、かつその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、逆に、共役長さが長くなると吸収波長は、長波長側に移り、入射光の  $1/2$  波長に対応することが起こる。その際、発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷や、化学的に変性、あるいは、熱エネルギーの吸収により燃焼することがある。従って、単純に共役長さを延長することは、有利でないことが多い。

例えば下記式(1)で示されるようなカルボキシル基、シアノ基のごとく電子吸引性の大きい基と、更にインドール環に種々の置換基を導入する

ことで、分子分極を増大させた化合物は、環内の電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待されるが、実際には、その分子分極の大ききの為に反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生が観測されないことが多い。一般に、結晶構造を制御することは、困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶系を作成するのは難しい。

この困難を克服する為に本発明者は先に分子レベルでの非線形感受率をそのまま結晶構造に発現させる事に成功し、既に光学活性のキラル構造を利用する発明として出願した(特願昭63-72081号、特願昭63-72080号)。キラルな基の導入以外にこのような非対称な構造を結晶固体内に誘起させることは通常ではなかなか難しく、水素結合の導入や、非励起状態での双極子の低下を計り、相互の安定化を試みる検討がなされているが、材料に限定される事が多く一般的な技法にはなっていないのが現状である。

一方、高い二次の非線形光学特性を有する代表

的な材料として、2-メチル-4-ニトロアニリン(MNA)がある。この化合物は、本来大きい分子非線形感受率を有するp-ニトロアニリンが、分極効果で、結晶化に際して、反転対称中心を形成する為に、メチル基を導入することで、この形成を抑制するために開発された材料である。この様に電子供与基と電子受容基とが相互に芳香環を中心に対象の位置にある時には、その電子の流れの効果の為に、本質的に大きい非線形光学性能が予測されるにも関わらず、上の理由により、実際に非線形光学、特に二次の非線形光学特性が発現することが著しく困難になる事が多い。

本発明はかかる欠点を改良すべく達成されたものであり、さらには本発明のある部分は双極子の相互の寄与の組合せを勘案することにより非対称構造を発現させることにより達成されたものである。

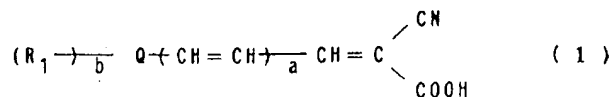
即ち本発明は、

#### 1. 下記一般式(1)

—  $R_3$  はシアノ基、ニトロ基、 $R_{31}-CO-$ で表わされるケトン基、または $R_{32}-SO_2-$ で表されるスルフォニル基を表し、—  $R_4$  は、 $R_{41}NR_{42}$ で表されるアミノ基、 $R_{43}-O-$ で表されるアルコキシ基、または、 $R_{44}-S-$ で表されるアルキルチオ基を表す。なお、 $R_{31}-$ 、 $R_{32}-$ は炭素数1~4のアルキル炭化水素、ハロゲン置換アルキル炭化水素、を表す。 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ は、水素、または、炭素数1~4の炭化水素基を表し、 $R_{43}$ 、 $R_{44}$ は、炭素数1~4の炭化水素基を表す。 $R_3$ と $R_4$ は相互に、パラ位、または、ペリ位に位置する。

で表される芳香族誘導体との固溶体からなることを特徴とする非線形光学材料である。

一般式(1)においてQは炭素数5~14の芳香族残基 $Ar_1$ を表すことができ、かかる $Ar_1$ としては、例えば、ビリジン、ベンゼン、ビフェニル、インデン、ナフタレン、ビフェニレン、アセナフチレン、フルオレン、フェナントレン、アントラ



但し、式中Qはインドール残基又は炭素数5~14の芳香族酸基を表わし、 $R_1$ は同一若しくは異なり $R_{11}NR_{12}$ で表わされるアミノ基；

$R_{13}-O-$ で表されるアルコキシ基； $R_{14}-S-$ で表されるアルキルチオ基；シアノ基；

ニトロ基； $-COOR_{15}$ もしくは $-OCOR_{16}$ で表されるエステル基； $-CONR_{17}R_{18}$ もしくは $-N$

$(R_{19})COR_{20}$ で表わされるアミド基； $R_{21}$ で表わされる炭化水素基；または、水素原子；を

表わし；Qがインドール残基を表わすときbは1であり、Qが上記芳香族残基を表わすときbは2であり、aは0、1又は2である。

で表わされるカルボン酸化合物と、下記一般式

(2)



〔式中、Arは炭素数6~14の芳香族基を表し、〕

セン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサンテンから誘導される基を挙げることができる。就中、ベンゼン、または、ナフタレンから誘導される基が好ましい。

この場合の $R_1$ としては、前記基を示すが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基で表わされるエーテル基、アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(n-プロピル)アミノ基、メチルエチルアミノ基、アニリノ基、ジフェニルアミノ基等のアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、フェニルチオ基から表されるチオエーテル基、シアノ基、ニトロ基、 $Ar_1$ の芳香族基から誘導されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエステル基、n-プロピルエステル基、n-ブチルエステル基、フェニルエステル基、のような $COOR_{15}$ で表されるエステル基、あるいは、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、

ブチリルオキシ基、ベンゾイルオキシ基のような  $\text{OCOR}_{16}$  で表されるエステル基、 $\text{Ar}_1$  の芳香族基から誘導されるカルボン酸のアミノ基とアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、プロピルアミド基、ジプロピルアミド基、ブチルアミド基、ジブチルアミド基、アニリド基のような  $\text{CONR}_{17}\text{R}_{18}$  で表されるアミド基、あるいは、ホルミルアミド基、アセチルアミド基、ベンゾイルアミド基のような  $\text{NR}_{19}\text{COR}_{20}$  で表されるアミド基、あるいは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、のような炭化水素基である。

またこの場合一般式 (1) において複数の  $\text{R}_1$  のいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は、 $-\text{CH}=\text{CH}-$  基と *p*-位または、*o*-位にあることが好ましく、共に水素原子以外の場合は、*p*-位、及び *o*-位にあることが好ましい。

非線形光学効果を高らしめるためには、分子構造として、大きな双極子を有することが必要であり、この目的の為に一般式は、シアノ基、カルボ

キシル基を同一炭素原子上に存在させる。また、その分子分極が相互に干渉しあうためには、共役系が有ることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長、あるいは第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。

このために、共役長は余り長くはならない。

この場合の一般式 (1) で表されるカルボン酸としては、例えば次の化合物を挙げることができる。

3-フェニル-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-アミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ジプロピルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ジブチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-モノメチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-モノエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、*m*-、*o*-置換誘導体；

3-(*p*-デカンチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、*m*-、*o*-置換誘導体；

3-(*p*-アセチルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-プロピオニルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ブタニルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、*m*-、*o*-置換誘導体；

3-(*p*-ニトロフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*m*-ニトロフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*o*-ニトロフェニル)-2-シアノプロベノン酸、

3-(*p*-ジメチルアミドフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ジエチルアミドフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ジプロピルアミドフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ジブチルアミドフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、*m*-、*o*-置換誘導体；

#### 換誘導体：

3-(*p*-メトキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-エトキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ブチルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ペンチルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-*n*-ヘキシルオキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-デカノキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、*m*-、*o*-置換誘導体；

3-(*p*-メチルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-エチルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-プロピルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-ブチルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-*n*-ペンチルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(*p*-*n*-ヘキシルチオフェニル)-2-シアノプロベノン酸、

3-(p-アセチルアミノフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-プロピオニルアミドフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

3-(p-メチルフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-エチルフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-プロピルフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-ブチルフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-n-ブチルフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-n-ヘキシルフェニル)-2-シアノプロベノン酸、3-(p-デカンフェニル)-2-シアノプロベノン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-フェニル-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ジメチルアミノフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ジブチルアミノフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-シアノフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-ニトロフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-ジメチルアミドフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ジエチルアミドフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ジプロピルアミドフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、

2-シアノ-5-(p-ジブチルアミノフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-モノメチルアミノフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アミノフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-メチルオキシフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルオキシフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルオキシフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-メチルチオフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルチオフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルチオフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルチオフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-ジブチルアミドフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-モノメチルアミドフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アミドフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-アセチルアミノフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピオニルアミノフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-5-(p-メチルフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルフェニル)-2, 4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

で表される置換フェニル 2-シアノ-2, 4-ペンタチエン酸誘導体；

2-シアノ-7-フェニル-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジメチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジプロピルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミノフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

それらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-アセチルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピオニルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-ジメチルアミドフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミドフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジプロピルアミドフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルアミドフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノメチルアミドフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミドフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

リエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルオキシフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルチオフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルチオフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルチオフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-シアノフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルオキシカルボニルフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-ニトロフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

2-シアノ-7-(p-メチルフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-エチルフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブチルフェニル)-2, 4, 6-ヘブタトリエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体；

で表される置換フェニル 2, 4, 6-ヘブタトリエン酸誘導体；

3-(2-インドリル)-2-シアノプロベノン酸、3-(3-インドリル)-2-シアノプロベノン酸、3-(5-クロロ 3-インドリル)-2-シアノプロベノン酸、2-シアノ-5-(3-インドリル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(2-インドリル)-2, 4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-クロロ



ロ 3-インドリル)-2, 4-ペンタジエン酸、  
2-シアノー7-(3-インドリル)-2, 4,  
6-ヘプタトリエン酸、2-シアノー7-(2-  
インドリル)-2, 4, 6-ヘプタトリエン酸、  
2-シアノー7-(5-クロロ 3-インドリル)-  
2, 4, 6-ペンタトリエン酸。

一方、Q がインドール残基を表わす場合、かかる一般式(1)における好ましい例示化合物として、

3-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸、3-(2-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸、5-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノペンタジエン酸-1, 3, 5-(2-インドリル)- $\alpha$ -シアノペンタジエン酸-1, 3-、或は、インドール環の4位、5位、7位の位置にニトロ基を置換した上記カルボン酸、メトキシ基、エトキシ基を置換した上記カルボン酸、メチルチオエーテル基を置換した上記カルボン酸、4位にアセチルオキシ基を置換したカルボン酸類を好ましくあげる事ができる。

1, 4位、2, 6位、に位置する場合、アントラセン環では、1, 4位、9, 10位、2, 6位、に位置するような場合を例示する事が出来る。

かかる化合物(2)としては、つぎのものを挙げる事ができる。

p-ニトロアニソール、p-ニトロジメチルアニリン、p-ニトロモノメチルアニリン、p-ニトロフェニルメチルチオエーテル、p-ニトロアニリン、p-シアノアニソール、p-シアノジメチルアニリン、p-シアノモノメチルアニリン、p-シアノフェニルメチルチオエーテル、p-シアノアニリン、p-アセチルアニソール、p-アセチルジメチルアニリン、p-アセチルモノメチルアニリン、p-アセチルフェニルメチルチオエーテル、p-アセチルアニリン、p-トリフルオロアニソール、p-トリフルオロジメチルアニリン、p-トリフルオロモノメチルアニリン、p-トリフルオロメチルチオエーテル、p-トリフルオロアニリン、p-トリフルオロアセチルアニソール、p-トリフルオロアセチルジメチルアニリ

一方、一般式(2)においては、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は、各々、電子供与基、電子吸引基を表しているが、かかる官能基としては、 $R_3$ として、シアノ基、ニトロ基、アセチル基、アルキルスルホニル基、プロピル基、ブチル基、モノクロルメチル基、ジクロルメチル基、の様な炭化水酸基の一部をハロゲンに置換した化合物、トリクロルメチル基、トリフルオロメチル基の様に炭化水素基の水素がすべてハロゲン原子に置換したものらゝをあげる事が出来る。

$R_4$ としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、メチロキシ基、エチロキシ基、プロボキシ基、メチルチオエーテル基、エチルチオエーテル基らを好ましく挙げられる。

また、 $R_3$ 、 $R_4$ は、各々、電子供与基、電子吸引基を表しているの、相互に芳香環のバラ位、ペリ位に位置している事が必要である。かかる位置関係としては、芳香環がベンゼン環の場合は、バラ位であり、ナフタレン環の場合には、相互に、

ン、p-トリフルオロアセチルモノメチルアニリン、p-トリフルオロアセチルフェニルメチルチオエーテル、p-トリフルオロアセチルアニリン、p-スルホニルメチルアニリン。

本発明の固溶体は、一般式(1)のカルボン酸類と対称に置換基を有する一般式(2)の芳香族誘導体とが、モル比で、1:10~10:1から好ましく形成される。一般式(1)の化合物がインドール環を含むカルボン酸の場合、上記モル比は1:5~5:1が好ましい。

固溶体の形成は、溶融物、固相あるいは、適当な溶媒のなかでの混合により実施しうる。かかる溶媒としては、エタノール、メタノールらのアルコール類、ジオキサン、テトラハイドロフランらの環状エーテル類を好ましくあげることができる。また、溶融から固溶体を形成する方法が、操作性の観点からより好ましいが、化合物の安定性の観点から、余り高温で行うのは好ましくなく、構成する化合物の低い方の変化温度-融点付近に設定する事が、操作性からも、安定性からも望ましい。

かくして得られたカルボン酸と尿素誘導体との固溶体は、結晶の形態をとり、形成性に優れ、各種薬品に賦形することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することが出来る。

#### (実施例)

以下に実施例を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中%は、特に断わらない限り、重量基準である。また、実施例中、第2高調波の発生の測定は、次の様に行った。すなわち、エス・ケー・クルツ(S.K.Kurtz)等によるジャーナルオブアプライドフィジクス(J.Appl.Phys.) 39巻3798ページ(1968年)中に記載されている方法に準拠して、本発明の粉末に対して行った。入射光源として、Nd:YAGレーザ(2KW/2Hzパルス)の1.06μの光線を使用、ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、発生した緑色光を検知することにより行った。

#### 代表的なカルボン酸の合成例

##### 参考例1 2-シアノ-5-(4-メトキシフェニル)-2,4-ペンタジエノン酸(1)の合成

値のC: 55.02%, H 2.7%, N: 12.84%とよい一致を示した。λ<sub>max</sub>は、302nmであった。

##### 参考例3 3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロベノン酸(3)の合成

p-ニトロベンズアルデヒド29.76gを加えて、3,4-ジメトキシベンズアルデヒド25.38gを用いる以外は、実施例2と全く同様に、シアノ酢酸メチルとの反応を水酸化ナトリウム水溶液でおこない、得られる固体をエタノールから再結晶を2回繰り返して、目的物19.84gを得た。融点206.1℃、元素分析値C: 61.94%, H 4.78%, N: 6.04%となり、計算値のC: 61.79%, H 4.76%, N: 6.01%とよい一致を示した。λ<sub>max</sub>は、353nmであった。赤外吸収スペクトルには、波数2221にCN基、1596, 1573, 1512にベンゼン環、並びに共役二重結合の存在を認めた。同様の方法で、別表1の各種カルボン酸を合成した。

##### 参考例4~9 各種カルボン酸化合物(4~9)の合成

参考例3と同様な方法で、第1表に示す各種カ

1.72gの水酸化ナトリウムの40ml水溶液にシアノ酢酸メチル2.51gを加え、更に攪拌下にp-メトキシシナナムアルデヒド2.76gを加えて、85℃に加熱し、40時間攪拌を継続する。反応終了後、12Nの塩酸に加えて固体を回収する。この固体をメタノール/水混合溶媒で再結晶し、目的物2.7gを得た。このものの融点は、230℃、元素分析値C: 68.10%, H 4.85%, N: 6.11%とよい一致を示した。吸収極大波長は、375nmであった。(メタノール溶媒中)

##### 参考例2 2-シアノ-3-(4-ニトロケイヒ酸)(2)の合成

12.77gの水酸化ナトリウムの400ml水溶液にシアノ酢酸メチル30.39gを溶解させた後、窒素雰囲気下にp-ニトロベンズアルデヒド29.76gを加え、51時間攪拌加熱還流を継続する。反応後、12Nの塩酸に加え、沈澱を回収する。この固体をメタノールから、再結晶を2回繰り返して、収率51%で結晶を得た。融点207℃、元素分析値C: 55.91%, H 2.93%, N: 12.80%となり、計算

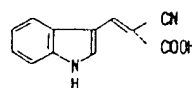
ルボン酸(化合物(4~9)) (それぞれ参考例4~9に対応する)を合成した。

表 1

カルボン酸化合物番号	構 造	融 点 ℃	λ <sub>max</sub>
* 4	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	229	320
* 5	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	226	399
* 6	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	288	440
7	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	210	295
8	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	212	320
9	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	238	360
**10	INDOLE-3-CH=C(CN)COOH	254	380

\* 4, 5, 6はいずれもp-置換

\*\*10は下記式



## 実施例1 固溶体の形成方法 (A)

参考例1で得られた、カルボン酸(1) 2.0 gとp-ニトロジメチルアニリン2.0 gを粉末でよく混ぜ合わせ、エタノール60mlに加熱、均一溶液を室温まで、冷却することで、4.0 gの黄色結晶を得た。この、固体を粉砕し第2高調波発性能を調べた処、尿素の約3倍の強度を示した。

## 実施例2 固溶体の形成方法 (B)

合成例1で得られた、カルボン酸(1) 2.0 gとp-アセチルアニリン2.0 gを粉末でよく混ぜ合わせ、これを170℃に20分静置する。混合系は、均一な液状となり、室温に冷却すると結晶固体が析出した。これをよく粉砕して、第2高調波発性能を調べた処、尿素の約8倍の強度を示した。

実施例3~14

第1表

実施例	加工物(1)+化合物(2)	形成手法	(モル比)	SHG強度
3	カルボン酸 1 + p-アセチルアニリン	A	4.2	4
4	カルボン酸 1 + 5-ニトロ, 2-アミノフェノール	B	3.5	8
5	カルボン酸 2 + p-ジメチルアミノアセトフェノン	B	4.0	6
6	カルボン酸 10 + 4-メトキシ, 5-メチルアニリン	B	3.3	12
7	カルボン酸 9 + p-スルフォニルメチルアニリン	A	5.0	10
8	カルボン酸 5 + p-モノメチルニトロアニリン	A	2.5	3
9	カルボン酸 6 + p-ニトロジメチルアニリン	B	2.0	9
10	カルボン酸 7 + p-メトキシアニリン	B	0.5	6
11	カルボン酸 8 + p-トリフルオロアニリン	A	2.5	5
12	カルボン酸 4 + p-ジメチルアミノアセトフェノン	B	2.0	4
13	カルボン酸 2 + p-ジメチルアミノアセトフェノン	B	2.0	6
14	カルボン酸 3 + p-メトキシアニリン	B	2.0	3

## 実施例15 固溶体の形成方法 (A)

3-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸 2.0 gとp-ニトロアニリン 2.0 gを室温でよく混合し、窒素気流下160℃にて、20分静置した。混合系は、一旦液状に変化し、室温に冷却することで固化し、結晶の形成が観測された。この状態で、粉砕し、第2高調波の発性の測定を行った処、Nd-YAGレーザの第2高調波に該当する緑色の発光が観測されその強度は、尿素の約12倍の強度を示した。

## 実施例16 固溶体の形成方法 (B)

3-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸 2.0 gとp-ニトロアニリン 2.0 gとを室温でよく混合し、20mlのエタノールを加えて、湯浴にて加熱冷却を行い針状結晶を得た。この結晶を乳鉢でよく粉砕し、第2高調波の発性能を測定したところ、緑色の発光が認められた。

実施例17~24

実施例15の形成方法(A)、または、実施例16の形成方法(B)で第2表に示す、インドール誘

導体(1)と芳香族誘導体(2)との固溶体を作成し、その第2高調波(SHG)発生能を調べた。

第2表

実施例	化合物(1)+化合物(2):形成手法(重量比)	SHG強度
17	3-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸 + p-アセチルアニリン:A	6
18	3-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸 + 5-ニトロ, 2-アミノフェノール:A	4
19	3-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸 + p-ジメチルアミノアセトフェノンA	8
20	3-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸 + 4-メトキシ, 5-メチルアニリン:A	3
21	3-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸 + p-スルフォニルメチルアニリン:A	3
22	3-(4-アセチルオキシインドリル)- $\alpha$ - シアノプロベノン酸 + p-ニトロアニリン:A	3
23	5-(3-インドリル)-2-シアノベンタジエン酸 + p-ニトロアニリン:A	9
24	3-(3-インドリル)- $\alpha$ -シアノプロベノン酸 + p-メトキシアニリン:A	8

〔発明の効果〕

本発明のインドリルカルボン酸化合物と芳香族系からなる反転対称性のない結晶化合物は、非線形効果が大きいため、光データ処理、情報通信または、光通信システムにおいて用いられる光スイッチあるいは、光演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子としてひろく利用することとができる。

特許出願人 帝 人 株 式 会 社

代 理 人 井 理 士 前 田 純 博

